

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS IS A PENDING BLANK (USPTO)



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C04B 28/04, 38/00, E21B 33/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/29351
		(43) Date de publication internationale: 25 mai 2000 (25.05.00)

<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02429</p> <p>(22) Date de dépôt international: 13 novembre 1998 (13.11.98)</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA FR US): SOFITECH N.V. [BE/BE]; Rue de Stalle 142, B-1180 Brussels (BE).</p> <p>(71) Déposant (CA seulement): SCHLUMBERGER CANADA LIMITED [CA/CA]; 24th Floor, Monenco Place, 801 6th Avenue, S.W., Calgary, Alberta T2P 3W2 (CA).</p> <p>(71) Déposant (FR seulement): COMPAGNIE DES SERVICES DOWELL SCHLUMBERGER [FR/FR]; 50, avenue Jean Jaurès, F-92541 Montrouge (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GARNIER, André [FR/FR]; 1, avenue du Colonel Fabien, F-78210 Saint Cyr l'Ecole (FR). MICHAUX, Michel [FR/FR]; 1, square des Muses, F-91370 Verrières le Buisson (FR). REVIL, Philippe [US/US]; Technology Center of Americas, Suite 190, 16115 Park Row, Houston, TX 77084 (US).</p> <p>(74) Mandataire: MENES, Catherine; Etudes et Productions Schlumberger, Division Dowell, 26, rue de la Cavée, Boîte postale 202, F-92142 Clamart Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
--	---

(54) Title: CEMENTATION PRODUCT AND USE FOR CEMENTING OIL WELLS OR THE LIKE

(54) Titre: COMPOSITIONS DE CIMENTATION ET APPLICATION A LA CIMENTATION DE PUITS PETROLIERS OU ANALOGUES

## (57) Abstract

The invention concerns a cementation composition for oil wells or the like whereof the porosity is less than 50 and whereof the solid phase consists for 35 to 65 % (by volume) of hollow microspheres, for 20 to 45 % of Class G Portland cement and for 5 to 25 % of Class G Portland micro-cement. The invention is particularly useful for cementing conduit tubes in arctic regions or drill holes in deep water.

## (57) Abrégé

La présente invention a pour objet une composition de cimentation pour puits pétroliers ou analogues dont la porosité est inférieure à 50 et dont la phase solide est constituée pour 35 à 65% (en volume) de microsphères creuses, pour 20 à 45% de ciment Portland Classe G et pour 5 à 25% de micro-ciment de type Portland Classe G. L'invention est utilisée notamment pour la cimentation de tubes conducteurs en zones arctiques ou dans des forages en eau profonde.

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**Compositions de cimentation et application  
à la cimentation  
de puits pétroliers ou analogues**

- 10 La présente invention est relative aux techniques de forage de puits pétroliers, à gaz, à eau, géothermiques et analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de cimentation plus particulièrement adaptée aux basses températures.

Après le forage d'un puits pétrolier ou analogue, un tubage (casing ou liner) est descendu dans le forage et cimenté sur tout ou partie de sa hauteur. La cimentation a pour but la tenue du  
15 tubage mais aussi la suppression des échanges de fluides entre les différentes couches de formation traversées par le forage, la prévention des remontées de gaz par l'annulaire entourant le tubage et encore la limitation des entrées d'eau dans le puits de production. L'opération de cimentation consiste à injecter un coulis de ciment par l'intérieur du tubage, en le déplaçant au moyen d'un autre fluide, généralement une boue de forage. Lorsqu'il atteint le  
20 fond du trou, le coulis ne peut que remonter par l'annulaire entre la paroi du trou et le tubage. Après son placement, le ciment durci et sa résistance mécanique croît pour atteindre son maximum après une dizaine de jours. Néanmoins, on considère que le forage peut reprendre dès que la résistance à la compression atteint 3,44 MPa (500 psi); en pratique on recherche donc des compositions pour lesquelles l'attente après cimentation (Waiting On Cement  
25 =WOC) c'est à dire la période qui s'écoule entre le pompage et le moment où le ciment développe une résistance suffisante pour supporter le tube conducteur, est courte.

Dans le cas notamment des forages en mer, un soin tout particulier doit être apporté à la première partie du tubage dite tube conducteur (conductor pipe) qui sert de guide pour la suite du forage et dont il importe qu'il soit très précisément orienté. Le tube conducteur est situé à  
30 une faible profondeur sous le fond océanique, à une température typiquement de l'ordre de 4 °C, alors que le coulis est préparé en surface, à une température qui peut être voisine de la température du puits (cas des puits en mer du Nord par exemple) mais aussi bien supérieure car les puits en eau profonde sont souvent situés dans des zones tropicales ou équatoriales (golfe du Mexique et Afrique de l'Ouest notamment). Ceci constitue un cas très particulier car

5 dans la grande majorité des cimentations de puits pétroliers, le coulis de ciment se réchauffe lors de sa descente dans le puits.

La prise du ciment est d'autant plus lente que la température est basse. A quelques degrés au dessus de zéro, un ciment ordinaire ne prend qu'après plusieurs jours pendant lesquels la plate-forme est immobilisée sans que le forage ne puisse reprendre. Par ailleurs, le tube  
10 conducteur est relevé avant l'opération de cimentation est maintenu temporairement par des moyens de treuillage jusqu'à ce que le ciment soit suffisamment résistant pour assurer cette fonction de maintien. Plus cette phase se prolonge, plus il est difficile d'éviter que le tube conducteur ne s'écarte de l'orientation souhaitée.

Différents additifs visant notamment à accélérer les temps de prise sont connus mais dans ces  
15 conditions extrêmes, ils atteignent leurs limites avec des effets négatifs rédhibitoires sur la qualité du coulis de ciment ainsi que sur celle du ciment durci. De ce fait, on a développé des formulations basées sur des ciments spécifiques essentiellement réparties selon deux classes : les formulations à base de plâtre et les formulations à base de ciments alumineux. Les formulations à base de plâtre, ou plus exactement de mélange plâtre/ciment Portland, sont  
20 généralement notamment pour des questions de logistiques, la performance des ciments alumineux étant très affectée lors d'une contamination avec des ciments Portland et devant de ce fait être stockés dans des silos séparés.

Par ailleurs, les fonds océaniques sont souvent de type sableux, mal consolidés. De ce fait, il faut utiliser des coulis de ciment de faible densité, généralement comprise entre 11 et 13 ppg  
25 (pounds per gallon soit de 1,32 g/cm<sup>3</sup> à 1,56 g/cm<sup>3</sup>). De façon basique, l'allégement d'un coulis de ciment est obtenu en augmentant la quantité d'eau et - pour éviter les phénomènes de séparation des phases liquides et solides - l'ajout de composés tels que la bentonite ou du silicate de sodium pour former des gels. Si pour un ciment ordinaire le rapport massique eau/solides est normalement compris entre 38 et 46%, pour des coulis d'aussi faible densité,  
30 ce rapport est couramment de plus de 50% ou même plus de 60%. De telles quantités d'eau ont pour conséquence un retard du développement de la résistance à la compression et donc un allongement de l'attente après cimentation.

Il est aussi connu d'alléger le coulis par addition de matériaux légers tels que de la poussière de silice (FR-2 463 104), des billes creuses en céramique ou verre (US-3 804 058;  
35 US-3 902 911 ou US-4 252 193). Ces matériaux permettent de réduire mais non de supprimer

- 5 la quantité d'eau additionnelle ajoutée au coulis de ciment pour l'alléger de sorte que le développement de la résistance à la compression est moins retardé. Néanmoins, la quantité d'eau requise reste élevée et après 24 heures, la résistance à la compression reste très faible, n'excède généralement pas 600 psi (4136 kPa).

- Il est aussi connu d'alléger le coulis par injection de gaz ou d'air. T. Smith, R. Lukay and J. Delorey, dans World Oil, Mai 1984 ont notamment proposé d'utiliser de tels ciments mousses pour la cimentation des tubes conducteurs dans des forages en eau profonde. De US-5 484 019 il est par ailleurs connu d'utiliser comme base de tels ciments mousses un coulis comportant de 1 à 30% de micro-ciment. Le but principal de US-5 484 019 est un coulis capable de former rapidement un gel suffisamment résistant pour s'opposer à des entrées d'eau non un coulis ayant une prise rapide, notamment du point de vue du développement de la résistance à la compression.

- Pour toute comparaison avec les systèmes existants, il importe de noter que la température des fonds océaniques dépend de leur profondeur mais aussi de leur localisation. Ainsi, alors qu'au large des îles Shetland, la température n'est plus que de 5°C dès 500 mètres de profondeur, elle est d'environ 10°C pour cette même profondeur au large de la Malaisie et les 5°C ne sont atteints que pour une profondeur de 1000 mètres. Par ailleurs, la température du coulis de ciment dépend de la température des fonds sous marins mais aussi de l'existence de courants sous marins. Dans une région du globe chaude, avec peu de courants, la température du coulis peut ainsi en pratique ne pas être inférieure à 15 °C même si les fonds océaniques sont à 4°C.
- 25 Dans une région froide soumise à des courants importants, la température du coulis peut être par contre quasi identique à la température de l'eau. Dans le domaine des forages pétroliers, on qualifie toute opération à une température inférieure à 30°C, d'application basse température. Or, la présente invention vise des applications à des températures comprises plus particulièrement entre 4 et 10°C.

- 30 La présente invention a pour but de nouvelles formulations de cimentation très basse température, basse densité, capable d'un développement rapide de la résistance à la compression.

- Ce but est atteint selon l'invention par des compositions de cimentation dont la porosité est inférieure à 50% et dont la phase solide est constituée pour 35 à 65% (en volume) de microsphères creuses, pour 20 à 45% de ciment Portland Classe G et pour 5 à 25% de micro-
- 35

- 5 ciment de type Portland Classe G. Par porosité, on entend le rapport du volume de liquide dans le coulis sur le volume total de coulis.

Le micro-ciment utilisé pour les compositions selon l'invention est un micro-ciment essentiellement pur, c'est-à-dire constitué à plus de 90% par du ciment Portland Classe G. Les micro-ciments dont la taille maximale des particules est comprise entre 6 et 12 $\mu$ , et de  
10 préférence entre 8 et 11 $\mu$  sont plus particulièrement préférés.

Les microsphères utilisées selon l'invention ont une faible densité, de préférence inférieure à 0,8. Conviennent tout particulièrement des silico-aluminate ou céno-sphères, résidu obtenu lors de la combustion de charbon, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 150 $\mu$ . Conviennent également des billes de verre creuses dont le diamètre moyen est compris entre 120 et 250 $\mu$ .

- 15 De façon générale, un agent dispersant est ajouté à la composition ainsi qu'un agent accélérateur de prise du ciment, les agents dispersants connus de l'art ayant généralement un effet retardateur sur la prise du ciment qui doit être compensé. D'autres additifs conventionnels peuvent être ajoutés, citons en particulier des agents anti-mousse ou des agents de contrôle de filtrat ou de contrôle de la migration des gaz. La composition selon l'invention  
20 peut également comporter un agent accélérateur de prise, en particulier du chlorure de calcium, en quantité n'excédant pas 2%, et de préférence 1,5% (pourcentage massique rapporté au poids du mélange solide ciment/micro-ciment/micro-sphères) ; l'addition de chlorure de calcium a en effet un effet délétère sur la rhéologie du coulis qui conduit à augmenter la quantité d'agent dispersant ce qui annule l'effet accélérateur de prise.

- 25 De préférence, les particules solides du mélange sont dans des proportions respectives telles que la compacité du mélange est proche de sa valeur maximale. L'ajout de particules fines permet ainsi d'obtenir des valeurs de PVF (Packing Volume Fraction) de préférence supérieure à 0,75 et de préférence encore supérieure à 0,8. De cette façon, le mixage de la formulation ne pose pas de difficultés particulières même avec des porosités aussi basses que  
30 dans le cas de l'invention. D'autre part, on obtient ainsi des rhéologies très satisfaisantes favorables à des bonnes conditions de pompage avec, en particulier, une quasi absence de sédimentation.



5 D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de tests établis pour différents exemples de compositions d'additifs, en référence aux figures qui représentent :

- Figure 1 : une courbe caractéristique de la prise d'un ciment alumineux, dans des conditions statiques, pour des températures comprises entre 20°C et 50°C.
- 10 • Figure 2 : une courbe caractéristique du développement de la résistance à la compression d'un ciment alumineux placé à 10°C.

### Caractéristiques des micro-ciments

15 La plupart des applications pétrolières utilisant du micro-ciment font appel à des composés formés à partir de scories qui comportent 45% de chaux, 30% de silice, 10% d'alumine, 1% d'oxydes de fer et 5-6% d'oxyde de manganèse (seuls les oxydes principaux sont ici mentionnés ; ces teneurs pouvant bien sûr légèrement variées en fonction du fournisseur). Par la suite, ce type de micro-ciment sera désigné sous l'appellation micro-slag.

20

Les ciments Portland Classe G comportent typiquement environ 65% de chaux, 22% de silice, 4% d'alumine, 4% d'oxydes de fer et moins de 1% d'oxyde de manganèse. Bien entendu, les formulations varient selon le fournisseur mais le rapport chaux/silice est de l'ordre de 3 ce qui n'est pas le cas avec le micro-slag; de plus le ciment Portland Classe G a une teneur en alumine environ deux fois plus faible que celle du micro-slag. Par la suite, le micro-ciment  
25 formé de ciment Portland Classe G sera noté micro-ciment G.

Les deux types de micro-ciment testés ont des caractéristiques granulométriques très voisines, avec un diamètre médian des particules voisin de 4 $\mu$ , une taille limite de particules de 12 $\mu$   
30 pour le micro-slag et de 11  $\mu$  pour le micro-ciment G et une surface spécifique par unité de poids déterminée par le test de perméabilité à l'air [ Finesse Blaine : 0,8000 m<sup>2</sup>/g].

Les deux micro-ciments ont été testés à basse (10°C) et très basse (4°C) température. Pour  
35 chaque coulis testé, on a dans un premier temps vérifié que le système peut être pompé en surface et injecté dans le puits, critère qui est considéré comme satisfait lorsque la rhéologie

- 5 du coulis, à la température du laboratoire et à 10°C sont telles que la viscosité plastique du coulis est inférieure à 250 mPa.s et son seuil de cisaillement compris entre 0 et 9,5 Pa, de préférence entre 0 et 7 Pa.

Pour ces systèmes considérés comme 'pompables', le développement de la résistance à la compression au cours du durcissement du ciment est évalué par mesures ultrasons  
10 ("Ultrasonic Cement Analyser"), la température de la cellule de mesure étant contrôlée au moyen d'un circuit de refroidissement constitué par un tube enroulé dans lequel circule un mélange eau/anti-gel, refroidi par un cryostat. Ces mesures permettent de déterminer le temps de prise nécessaire pour l'obtention d'une résistance donnée et la résistance à la compression  
15  $R_t$  obtenue après un temps donné (24 ou 48 heures), sous une pression de 3000 psi (20,7 MPa).

On a de plus mesuré pour ces systèmes 'pompables', le temps d'épaississement TT qui est une mesure de la durée de pompabilité du ciment et correspond pour ces tests à la durée nécessaire pour le développement d'une consistance de 100 Bc (Unités 'Bearden' sans dimension) ; cette mesure est effectuée, sauf indication contraire, sous une pression de 1000 psi (6,9 MPa). En  
20 général, un système est satisfaisant si ce temps d'épaississement est compris entre 3 et 6 heures. Des tests effectués avec d'autres pressions (entre 3,4 MPa et 13,8 MPa) ont montré que le résultat varie peu en fonction des variations de pression.

25

### Exemple 1 : Micro-slag en eau fraîche

On a préparé une série de coulis avec un mélange solide ciment/ cénosphères/micro-slag, dans les proportions volumiques 35:55:10. La porosité du coulis est fixée à 42%. L'eau de mélange est un mélange d'eau du robinet, de 2,5 litres d'agent anti-mousse par tonne de solide ciment/  
30 cénosphères/micro-ciment et des divers additifs indiqués au tableau ci-après dans lequel les quantités indiquées pour le dispersant, l'agent de contrôle de filtrat et le silicate de sodium (accélérateur) sont en litres par tonne de mélange solide ciment/ cénosphères/micro-ciment. Certaines compositions comportent du chlorure de calcium comme accélérateur (le pourcentage indiqué est alors un pourcentage massique par poids de mélange solide  
35 ciment/cénosphères/micro-ciment).

- 5 L'agent de contrôle de filtrat ici utilisé est un additif qui convient plus particulièrement pour des cimentations à basse températures, en l'occurrence une suspension d'un micro-gel obtenu par réticulation chimique d'un alcool polyvinylique, par réaction de l'alcool polyvinylique en solution avec du glutaraldéhyde à un pH compris entre 2 et 3, la concentration molaire de réticulant par rapport aux motifs monomères du PVA étant comprise entre environ 0,1 et 0,5% en présence de 3,5% de polyvinylpyrrolidone. Cet additif fait l'objet d'une description détaillée dans la demande de brevet français 2 759 364 dont le contenu est ici incorporé par référence.

Le dispersant est un condensé formaldéhyde - mélanine sulfonée, dispersant connu pour ses faibles effets retardateurs du temps de prise.

- 15 Les rhéologies des coulis sont mesurées à la température du laboratoire (rhéologie après mixage) ou après 10 minutes de conditionnement à 10°C.

- On observe dans le tableau ci-après que pour un coulis donné, le temps de prise peut passer du simple au double lorsque la température est abaissée de 10°C à 4°C. Le dispersant a un effet très fortement retardant à très basse température, effet qui ne se retrouve pas à 10°C : ainsi, 20 l'augmentation de la quantité de chlorure de calcium (tests #4 et #5) est sans effet à 4 °C en raison de l'augmentation de la quantité de dispersant (pour ces tests, on a cherché à obtenir des coulis de rhéologie semblables, or le chlorure de calcium a un effet viscosifiant qui doit être compensé par une augmentation du dispersant).

	#1	#2	#3	#4	#5
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,47	1,47	1,47	1,48	1,48
Dispersant (l/t)	6,67	8,35	8,35	11,69	13,35
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	50,07	50,07	50,07	50,07	50,07
Silicate de sodium (l/t)	8,35	12,52	16,69	-	-
Chlorure de calcium (%)	-	-	-	1,25	2
Après mixage    Seuil de cisaillement (Pa)	1,9	2,5	2,9	9,6	5,1
Viscosité plastique (mPa.s)	122	131	131	116	105
A 10°C          Seuil de cisaillement (Pa)	1,0	3,1	9,0	12,2	11,8
Viscosité plastique (mPa.s)	208	191	193	171	181
TT A 10 °C	8:24	9:39	8:17	6:35	5:55
TT A 25 °C	4:34	3:50	4:26	4:27	2:48
PRISE A 10 °C: temps pour atteindre					
0,35 MPa [50 psi] (hr:min)	14:00	17:53	16:38	12:16	9:16
3,45 MPa [500 psi] (hr:min)	20:00	25:37	24:21	17:31	14:51
Rt après 24 hr (MPa)				7,6	6,9
Rt après 48 hr (MPa)	12,4	14,1	17,3	18,5	13,1
PRISE A 4°C: temps pour atteindre					
0,35 MPa [50 psi] (hr:min)	26:58	22:00	28:44	16:56	16:08
3,45 MPa [500 psi] (hr:min)	39,33	28:30	45:04	30:37	24:27
Rt après 48 hr (MPa)	5,9	12,1	4,1	6,2	10,7

5

### Exemple 2 : Micro-slag en eau de mer

On reprend le même mélange solide que pour l'exemple 1, avec la même porosité mais en utilisant de l'eau de mer comme eau de mélange.

	#6	#7	#8	#9	#10
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,477	1,477	1,477	1,477	1,474
Dispersant (l/t)	19,20	19,20	14,19	14,19	8,34
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	25,0	16,69	16,69	8,34	41,73
Après mixage					
Seuil de cisaillement (Pa)	0,5	-4,9	4	5	25
Viscosité plastique (mPa.s)	114	148	123	115	181
10°C					
Seuil de cisaillement (Pa)	0,5		5	7	29
Viscosité plastique (mPa.s)	205		206	197	284
TT à 10 °C , 6,9 MPa	>10:00		10:00	11:15	
PRISE A 10 °C:					
0,35MPa (hr:min)				16:49	
3,45 MPa (hr:min)				22:08	
Rt après 24 hr (MPa)				4	

5

	#11	#12	#13
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,479	1,485	1,489
Dispersant (l/t)	8,34	8,34	15,0
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	41,73	41,73	50,07
Chlorure de calcium (%)	0,5	1	1,25
Rhéologie après mélange à 25°C			
Seuil de cisaillement (Pa)	30	31	11
Viscosité plastique (mPa.s)	180	285	140
Rhéologie à 10°C			
Seuil de cisaillement (Pa)			14
Viscosité plastique (mPa.s)			233
TT à 10 °C , 6,9 MPa			11:04

Avec de l'eau de mer, l'obtention d'une rhéologie satisfaisante n'est obtenue qu'en augmentant fortement les quantités d'agent dispersant et, ceci d'autant plus que la quantité d'agent de contrôle de filtrat ajoutée est grande. Or, l'effet retardateur observé avec les coulis préparés avec de l'eau du robinet est ici encore renforcé, sorte que les quelques coulis 'pompables' présentent des temps d'épaississement trop longs qui s'accompagnent tout

- 5 naturellement d'un développement très lent de la résistance à la compression, comme le montre le test #9.

Comme pour les tests à l'eau de mer, on retrouve l'effet viscosifiant apporté par le chlorure de calcium qui rend nécessaire d'augmenter la quantité d'agent dispersant ce qui annule pratiquement l'effet accélérateur du chlorure de calcium.

10

### Exemple 3 : Micro-ciment G en eau de mer

- On reprend le même mélange solide que pour l'exemple 1, avec la même porosité mais en  
15 utilisant de l'eau de mer comme eau de mélange.

	#14	#15	#16	#17	#18
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
Dispersant (l/t)	12,52	16,69	19,2	20,86	20,86
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	50,07	50,07	50,07	25,0	8,35
Après mixage					
Seuil de cisaillement (Pa)	57,4	16,0	3,5	6,8	7,6
Viscosité plastique (mPa.s)	227	167	88	117	112
10°C					
Seuil de cisaillement (Pa)	67,8	28,7	4,5	7,3	8,4
Viscosité plastique (mPa.s)	381	275	161	197	174
TT à 10 °C , 6,9 MPa			5:57	≈ 5:00	3:45
PRISE A 10 °C:					
0,35MPa (hr:min)			13:49	n.m	11:43
3,45 MPa (hr:min)			16:58	n.m	14:23
Rt après 24 hr (MPa)			12,4	n.m	12,1
Rt après 48 hr (MPa)			25,4	n.m	14,7
PRISE A 4 °C:					
0,35MPa (hr:min)			20:58	n.m	20:32
3,45 MPa (hr:min)			25:46	n.m	25:50
Rt après 48 hr (MPa)			17,8	n.m	14,5

La prise à 10°C et 4°C du coulis #17 n'a pas été étudiée de façon détaillée. Néanmoins, ce coulis satisfait les critères de l'invention et les valeurs de temps de prise et de résistance à la

- 5 compression sont estimées intermédiaires entre les valeurs mesurées pour les coulis #16 et #18.

En remplaçant le micro-slag par du micro-ciment classe G, on peut préparer des coulis à l'eau de mer qui développent à basse et même très basse température des résistances à la compression remarquablement élevées.

10

#### Exemple 4 : Micro-ciment G en eau fraîche

- Les deux exemples suivants démontrent que le micro-ciment Portland de classe G peut  
15 également être utilisé en eau fraîche, même en l'absence d'additif accélérateur de prise spécifique.

	#19	#20
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,47	1,47
Dispersant (l/t)	14,19	14,19
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	8,35	50,07
Après mixage		
Seuil de cisaillement (Pa)	2,7	7,7
Viscosité plastique (mPa.s)	123	123
TT à 10 °C , 6,9 MPa	4:35	5:42
PRISE A 10 °C:		
0,35MPa (hr:min)	12:00	14:48
3,45 MPa (hr:min)	16:30	19:11
Rt après 24 hr (MPa)	7,72	6,2
Rt après 48 hr (MPa)	-	18,7
PRISE A 4 °C:		
0,35MPa (hr:min)		25:26
3,45 MPa (hr:min)		31:50
Rt après 48 hr (MPa)		10,3

20

#### Exemple 5

Les ciments Portland sont classés en 8 catégories, numérotées de A à H, en fonction de la profondeur, la température et la pression auxquelles ils sont exposés. Les classes A, B et C

5 sont particulièrement destinées aux applications basse température. Le ciment de classe C est de plus présenté comme particulièrement adapté aux applications nécessitant un développement rapide de la compression et semble de ce fait un excellent candidat pour les applications à très faible température. Le ciment Portland classe G est le ciment le plus couramment employé pour des applications moyenne température (typiquement de l'ordre de 10 60°C).

On a préparé 3 coulis de ciment ayant exactement les mêmes formulations avec des ciments Portland de classes A, C et G dont on a mesuré les propriétés rhéologiques et les caractéristiques de prise.

Classe du ciment	A	C	G
Rhéologie après mélange à 25°C			
Seuil de cisaillement (Pa)	20,2	46,1	9,7
Viscosité plastique (mPa.s)	269	586	184
Temps d'épaississement à 25 °C	4:36	2:28	6:10
Prise à 4°C		-	
Temps pour atteindre → 0,35 MPa [50 psi] (hr:min)	11:00		19:30
→ 3,45 MPa [500 psi] (hr:min)	19:47	-	24:11
Résistance à la compression après 48 hr (MPa)	2077	-	2680

15 Le coulis préparé avec le ciment de classe G présente la meilleure rhéologie. Avec le ciment de classe C, on obtient un coulis trop visqueux et a un seuil de cisaillement beaucoup trop élevé. Avec le ciment de classe A, la rhéologie peu satisfaisante, est à la limite acceptable mais le temps de transition (passage de 50 à 500 psi) est de près de neuf heures. De plus, le temps d'épaississement à l'ambiante n'est que d'un peu plus de 4 heures, ce qui peut poser 20 des problèmes si l'opération de pompage est retardée pour une quelconque raison. A noter de plus que le ciment est mal dispersé et que le coulis présente des problèmes de formation d'eau libre.

Le ciment de classe G a un temps de transition de moins de 5 heures et permet d'obtenir une meilleure résistance à la compression après 48 heures.



## 5 Exemple 6:

Pour ces tests, réalisés avec de l'eau fraîche, on a remplacé le micro-ciment G précédemment utilisé par d'autres micro-ciment à base de micro-ciment Portland classe G plus fins, avec une taille maximale de particules respectivement de 8 et 6 $\mu$ .

	8 $\mu$	6 $\mu$
Dispersant (l/t)	14,19	14,19
Agent de contrôle de filtrat (l/t)	50,07	50,07
Après mixage Seuil de cisaillement (Pa)	1,6	10,3
Viscosité plastique (mPa.s)	126	143
TT à 10 °C , 6,9 MPa	7:47	6:53
PRISE A 10 °C: 0,35MPa (hr:min)	19:27	13:00
3,45 MPa (hr:min)	24:38	16:11
Rt après 24 hr (MPa)	3,4	15,1
Rt après 48 hr (MPa)	15,4	28,3
PRISE A 4 °C: 0,35MPa (hr:min)	18:54	24:10
3,45 MPa (hr:min)	25:05	30:13
Rt après 48 hr (MPa)	20,0	12,07

10

Un micro-ciment de type Portland classe G plus fin que le micro-ciment utilisé précédemment peut être utilisé avec profit toutefois, le choix d'un ciment très fin entraîne une augmentation de la rhéologie du coulis de sorte que les micro-ciments dont la taille maximale de particules est comprise entre 7 et 12 $\mu$ .

15

5

**Revendications**

1. Composition de cimentation pour puits pétrolier ou analogues dont la porosité est inférieure à 50% et dont la phase solide est constituée pour 35 à 65% (en volume) de microsphères creuses, pour 20 à 45% de ciment Portland Classe G et pour 5 à 25% de micro-ciment de type Portland Classe G.
- 10 2. Composition de cimentation selon la revendication 1, caractérisée en ce que micro-ciment de type Portland classe G a une taille maximale de particules comprise entre 6 et 12 $\mu$ .
3. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'eau de mélange est de l'eau de mer.
4. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
15 qu'elle contient en outre un agent dispersant.
5. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent de contrôle de filtrat.
6. Composition de cimentation selon l'une des revendication précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent accélérateur de prise.
- 20 7. Application d'une composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes à la cimentation du tube conducteur d'un puits pétrolier ou analogue situé dans une zone arctique ou un forage en eau profonde.
8. Application selon la revendication 7 à des cimentations à des températures inférieures à 10°C.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 98/02429

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B28/04 C04B38/00 E21B33/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 121 795 A (EWERT DAVID P ET AL) 16 June 1992 see column 6, line 6 - column 7, line 51 see column 20, line 19 - line 54 see column 4, line 16 - line 57 ---	1-4, 6-8
Y	US 3 902 911 A (MESSENGER JOSEPH U) 2 September 1975 see column 2-6 ---	1-4, 6-8
Y	US 4 933 031 A (BLOMBERG NILS ET AL) 12 June 1990 see examples 1-3 ---	1-4, 6-8
A	EP 0 814 067 A (SOFITECH NV) 29 December 1997 see claims 1,5; examples 6,7 --- -/--	1,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1999

Date of mailing of the international search report

21/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
F. (+31-70) 340-2010

Authorized officer

Rauscher M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02429

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 770 517 A (BOUYGUES SA) 7 May 1999 see examples 1,4	1,7
A	GB 2 119 358 A (DOW CHEMICAL CO) 16 November 1983 see claim 1; example 1	1,7
A	US 5 346 550 A (KUNZI ROBERT A ET AL) 13 September 1994 see claim 1; example 4	1,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int lonal Application No

PCT/FR 98/02429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5121795 A	16-06-1992	US 5238064 A	24-08-1993
US 3902911 A	02-09-1975	US 3804058 A	16-04-1974
US 4933031 A	12-06-1990	BR 8604196 A	28-04-1987
		CA 1266557 A	13-03-1990
		CN 1007425 B	04-04-1990
		DE 3629769 A	05-03-1987
		DK 389986 A	04-03-1987
		FR 2587988 A	03-04-1987
		GB 2179933 A,B	18-03-1987
		MX 168693 B	04-06-1993
		NL 8602122 A,B,	01-04-1987
		PH 21707 A	27-01-1988
		SU 1799369 A	28-02-1993
EP 0814067 A	29-12-1997	FR 2749844 A	19-12-1997
		CA 2207885 A	18-12-1997
		NO 972799 A	19-12-1997
FR 2770517 A	07-05-1999	WO 9923046 A	14-05-1999
GB 2119358 A	16-11-1983	CA 1195346 A	15-10-1985
		FR 2526035 A	04-11-1983
		US 4466833 A	21-08-1984
US 5346550 A	13-09-1994	CA 2122964 A	27-02-1995
		US 5447198 A	05-09-1995
		CA 2088897 A	06-08-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le Internationale No

PCT/FR 98/02429

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C04B28/04 C04B38/00 E21B33/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C04B E21B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 121 795 A (EWERT DAVID P ET AL) 16 juin 1992 voir colonne 6, ligne 6 - colonne 7, ligne 51 voir colonne 20, ligne 19 - ligne 54 voir colonne 4, ligne 16 - ligne 57	1-4, 6-8
Y	US 3 902 911 A (MESSENGER JOSEPH U) 2 septembre 1975 voir colonne 2-6	1-4, 6-8
Y	US 4 933 031 A (BLOMBERG NILS ET AL) 12 juin 1990 voir exemples 1-3	1-4, 6-8
A	EP 0 814 067 A (SOFITECH NV) 29 décembre 1997 voir revendications 1,5; exemples 6,7	1,7
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Fonctionnaire autorisé

Dauchoy M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der e internationale No

PCT/FR 98/02429

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 770 517 A (BOUYGUES SA) 7 mai 1999 voir exemples 1,4 ----	1,7
A	GB 2 119 358 A (DOW CHEMICAL CO) 16 novembre 1983 voir revendication 1; exemple 1 ----	1,7
A	US 5 346 550 A (KUNZI ROBERT A ET AL) 13 septembre 1994 voir revendication 1; exemple 4 -----	1,7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/FR 98/02429

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5121795 A	16-06-1992	US 5238064 A	24-08-1993
US 3902911 A	02-09-1975	US 3804058 A	16-04-1974
US 4933031 A	12-06-1990	BR 8604196 A	28-04-1987
		CA 1266557 A	13-03-1990
		CN 1007425 B	04-04-1990
		DE 3629769 A	05-03-1987
		DK 389986 A	04-03-1987
		FR 2587988 A	03-04-1987
		GB 2179933 A,B	18-03-1987
		MX 168693 B	04-06-1993
		NL 8602122 A,B,	01-04-1987
		PH 21707 A	27-01-1988
		SU 1799369 A	28-02-1993
EP 0814067 A	29-12-1997	FR 2749844 A	19-12-1997
		CA 2207885 A	18-12-1997
		NO 972799 A	19-12-1997
FR 2770517 A	07-05-1999	WO 9923046 A	14-05-1999
GB 2119358 A	16-11-1983	CA 1195346 A	15-10-1985
		FR 2526035 A	04-11-1983
		US 4466833 A	21-08-1984
US 5346550 A	13-09-1994	CA 2122964 A	27-02-1995
		US 5447198 A	05-09-1995
		CA 2088897 A	06-08-1993